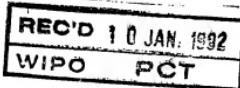


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

08/1039,498

20 MAY 1992



#2

**Bescheinigung**

Die Degussa Aktiengesellschaft in 6000 Frankfurt hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln"

am 1. August 1991 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Für diese Anmeldung ist als Anmeldetag der 5. November 1990 in Anspruch genommen, weil der Erfindungsgegenstand bereits an diesem Tage in der früheren Patentanmeldung P 40 35 089.4 dem Deutschen Patentamt offenbart worden ist, dort aber ausgeschieden werden mußte.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der am 1. August 1991 eingegangenen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die angeheftete Zusammenfassung, die der Anmeldung beizufügen, aber kein Bestandteil der Anmeldung ist, stimmt mit dem am 1. August 1991 eingereichten Original überein.

Die Anmeldung ist auf die Nukem GmbH in 8755 Alzenau umgeschrieben worden.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole C 01 F 7/02, B 01 J 20/08, B 01 J 20/30 und B 01 J 21/04 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 5. Dezember 1991

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Aktenzeichen: P 40 42 594.0

Heine



01.06.91

Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln, wobei man ein saures Aluminiumoxidsol oder eine saure Aluminiumoxidsuspension herstellt und in Tröpfchen umwandelt, diese in einer wässrigen Ammoniaklösung koaguliert, und anschließend die gebildeten Gelkugelchen altert, wäscht, trocknet und kalziniert, daß durch gekennzeichnet,  
daß man die Aluminiumoxidhydrosol-Tröpfchen durch eine in Vibration versetzte Düsenplatte erzeugt und nach Ausbildung der Kugelform durch seitliches Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt und anschließend in einer Ammoniak-Lösung auffängt.
  
2. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Aluminiumoxidsol bzw. die Aluminiumoxidsuspension während der Tropfenerzeugung eine Viskosität im Bereich von 10 bis 500 mPa s bei Raumtemperatur aufweist.

01.08.91

3. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Düsenplatte in eine Schwingungsfrequenz von 50 Hz bis 1500 Hz, vorzugsweise 380 Hz bis 1200 Hz, insbesondere 500 Hz versetzt wird.
  
4. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Ammoniak-Lösung zur Ausbildung einer Schaumschicht ein Tensid zugesetzt und in die Ammoniak-Lösung ein Gas wie ammoniakhaltige Luft eingeblasen wird.
  
5. Verfahren nach Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Schaumschicht eine Höhe im Bereich von 10 bis 20 mm aufweist.
  
6. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Gelkugelchen bei Temperaturen zwischen 20 °C und 300 °C über einen Zeitraum von 5 bis 24 h getrocknet werden.
  
7. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß bei Verwendung einer mehrere Düsen aufweisenden Düsenplatte die Tröpfchen einer jeden Düse separat seitlich angeblasen werden.

01.08.91

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln, wobei man ein saures Aluminiumoxidsol oder eine saure Aluminiumoxidsuspension herstellt und in Tröpfchen umwandelt, diese in einer wässrigen Ammoniaklösung koaguliert, und anschließend die gebildeten Gelkugelchen altert, wäscht, trocknet und kalziniert. Aluminiumoxidkugeln können z. B. als Adsorbentien in der Chromatographie oder als Katalysatoren oder als Katalysatorenträger verwendet werden.

Beim Einsatz im Festbett bietet die Kugelform des Katalysators die Möglichkeit, eine sehr gleichmäßige Packung des Katalysators im Reaktor zu erzielen. Darüber hinaus zeigen kugelförmige Träger eine geringe Neigung zur Ausbildung von unerwünschten Kanälen. In einem sich bewegenden Katalysatorbett (Bewegtbett) wirkt sich die gute Fließfähigkeit runder Partikel ebenfalls vorteilhaft aus.

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln beschreibt die US-A 2,620,314, bei der aus Aluminiumspänen, Aluminiumtrichlorid und Wasser ein

01.08.91

Hydrosol, das mit einer wässrigen Hexamethylentetramin-Lösung versetzt und in ein heißes Ölbad eingetropft wird, hergestellt wird. Die Gelkugelchen werden in heißem Öl mindestens 10 h gealtert, anschließend gewaschen, getrocknet und kalziniert.

Weitere bekannte Verfahren, die auf diesem Prinzip der Verfestigung von Aluminium-oxid-Hydrosolen in mit heißem Öl gefüllten Formsäulen basieren, werden in US-A 2 774 743, US-A 3 096 295, US-A 3 600 129, US-A 3 714 071, US-A 3 887 492, US-A 3 919 117, US-A 3 943 070, US-A 3 972 990, US-A 3 979 334, US-A 4 250 058, DE-C 27 42 709, DE-C 29 42 768 und DE-C 29 43 599 beschrieben.

In der US-A 4 116 882 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem ein Aluminiumoxidfilterkuchen, der durch Hydrolyse aus Aluminiumalkoxiden erhalten wurde, mit Hilfe einer verdünnten Säure peptisiert und die resultierende Aufschämmung in eine Formsäule eingetropft wird, in der die obere Phase aus Naphtha und die untere Phase aus einer 10%igen Ammoniak-Lösung besteht. Um die Oberflächenspannung zwischen der Kohlenwasserstoff- und der wässrigen Phase herabzusetzen, wird der Ammoniaklösung ein nichtionisches, oberflächenaktives Mittel zugesetzt. Die Gelkugeln werden in wässrigem Ammoniak gealtert, getrocknet und kalziniert.

Aus der DE-A 28 12 875 ist ein Verfahren bekannt, bei dem zunächst aus einem mikrokristallinen Böhmit-Pseudoböhmit-Zwischenform-Produkt unter Zusatz einer Säure ein Slurry gebildet wird.

Dieser wird dann in eine Kohlenwasserstoff/Ammoniaklösung-Formsäule eingetropft und die erhaltenen Gelkugelchen getrocknet und kalziniert. Die Formkörper haben eine spezifische Oberfläche von 90 m<sup>2</sup>/g bis 120 m<sup>2</sup>/g und eine Schüttdichte von 0,42 g/cm<sup>3</sup>.

bis 0,51 g/cm<sup>3</sup>.

Die DE-C 32 12 249 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigem Aluminiumoxid, bei dem durch Dispergieren eines Gemisches aus Böhmit und Pseudoböhmit in einer wässrigen Säure in Gegenwart von Harmstoff ein stabiles Hydrosol erhalten wird. Dieses Sol wird anschließend durch Eintropfen in eine Kohlenwasserstoff/Ammoniaklösung-Formsäule verformt. Auch hier wird der Ammoniaklösung ein oberflächenaktives Mittel zugesezt. Weiterhin wird die Möglichkeit aufgezeigt, durch Solzusätze in Form von Kohlenwasserstoffen und geeigneten Emulgatoren wesentliche Kugeleigenschaften wie Porosität, Schüttdichte und Bruchfestigkeit zu beeinflussen.

Die DE-A 33 46 044 beschreibt ein Verfahren zur Trägerherstellung auf Aluminium-oxid-Basis, bei dem durch Einrühren von Böhmit in eine wässrige Säure unter Zusatz von einem durch Temperung aus Böhmit erhaltenen Aluminiumoxid zunächst eine Suspension oder wässrige Dispersion erzeugt wird. Diese wird anschließend mit einer organischen Phase und einem Emulgator vermischt und die entstandene Emulsion (Typ "Öl in Wasser") in der bekannten Weise in einer zweiphasigen Kolonne verformt. Über die Gewichtsanteile an eingesetztem Kohlenwasserstoff und kalziniertem Aluminiumoxid im Sol lassen sich Porenvolumen und Schüttdichte innerhalb gewisser Grenzen einstellen.

Die US-A 3 558 508 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln, indem eine saure Dispersion von Aluminiumoxidhydrat in eine Formsäule gefüllt und mit einem Gemisch aus Mineralöl und Tetrchlorkohlenstoff getropft wird. Das Öl-CCl<sub>4</sub>-Gemisch wird mit gasförmigem Ammoniak gesättigt, wodurch ein Verfestigen der Soltröpfchen beim Absinken in der Säule erzielt wird.

Die DE-A 32 42 293 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Kügelchen mit einem Durchmesser von 0,01 bis 2 mm. Hierbei werden kleine Soltröpfchen durch Verdüsen eines sauren Aluminiumoxidsols mit einem inerten Gas oder inertem Flüssigkeit erhalten. Die Tröpfchen können entweder in einer Formsäule vom Typ "Kohlenwasserstoff/wässriger Ammoniak" oder in heißer Luft (Sprühtröcknung) zur Koagulation gebracht werden.

Die US-A 4 198 318 beschreibt ein Verfahren, bei dem Aluminiumoxidteilchen mit im wesentlichen sphärischer Gestalt durch Eintropfen von Hydrosolen niedriger Viskosität direkt in eine wässrige Ammoniaklösung hergestellt werden. Das saure Hydrosol wird aus einer Fallhöhe von 0,5 bis 2 cm in die ammoniakalische Phase eingetropft. Um das Eintauchen der Tröpfchen in das Koagulationsmedium zu erleichtern, wird der Ammoniaklösung ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel beigemischt. Bei diesem Verfahren, bei dem auf die Verwendung von Kohlenwasserstoffen als formgebende Medien verzichtet wird, ist es offenbar von besonderer Bedeutung, daß die ohnehin sehr kurze Fallstrecke sehr genau optimiert und eingehalten wird, da die Form der Gelkügelchen lediglich über die Eintropfhöhe eingestellt werden kann.

Große Durchsätze werden bei dieser Verfahrensvariante aber nicht erreicht; denn je Düse können höchstens 5 Tropfen je Sekunde erzeugt werden. Außerdem besteht bei so kurzer Fallhöhe immer die Gefahr der Düsenverstopfung durch aufsteigende Ammoniakdämpfe.

Die DE-C 24 59 445 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von untereinander gleichen, kugelförmigen Brennstoffpartikeln durch Umwandlung eines aus einer oder mehreren Düsen fließenden, in Oszillation versetzten Flüssigkeitsstrahles aus Uran-

und/oder Thorium enthaltenen Lösungen, in einer Menge von 3000 Tropfen pro Minute, bei dem die Tropfen vor dem Eintauchen in die Ammoniaklösung zuerst eine ammoniakgasfreie Fallstrecke durchlaufen, die so bemessen ist, daß die Tropfen in ihr gerade ihre kugelförmige Gestalt angenommen haben und sofort anschließend zur Stabilisierung dieser kugelförmigen Gestalt eine von Ammoniakgas durchströmte Fallstrecke durchlaufen, wobei das Ammoniakgas so in diese Fallstrecke eingeleitet wird, daß neben einer Tropfenfallrichtung entgegengesetzten Ammoniakgasströmung auch eine horizontale Querströmkomponente des Ammoniakgases durch die Tropfenzwischenräume gewährleistet ist, und diese Fallstrecke so bemessen ist, daß die kugelförmigen Tropfen vor dem Eintauchen in die Ammoniaklösung ausreichend aushärten.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, Aluminiumoxidformkörper mit optimaler Kugelgestalt und engem Kornspektrum verbunden mit geeigneter Porosität und hoher Bruchfestigkeit sowie geringem Abriebverlust herzustellen.

Das Problem wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Aluminiumoxidhydro-sol-Tröpfchen durch eine in Vibration versetzte Düsenplatte erzeugt und nach Ausbildung der Kugelform durch seitliches Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt und dann in Ammoniak-Lösung auffängt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Aluminiumoxidsole oder Aluminium-oxidsuspensionen können entsprechend dem Stand der Technik z. B. aus Tonerdehydra-ten wie Böhmit, ultrafeinem Pseudo-Böhmit, Hydrargillit oder Bayerit etc., durch Dispergieren in wässriger Säure, z. B. Salpetersäure, hergestellt werden. Daneben ist es möglich, auf bekannte Weise auch aus metallischem Aluminium durch Einwirkung von verdünnter Säure, z. B. HCl, Aluminiumsole oder Suspensionen zu erhalten, die sich

nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeiten lassen.

Vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Einhaltung eines engen Viskositätsbereiches. Bei zu hoher Viskosität des Sols/der Suspension ist der Zerfall des Flüssigkeitsstrahles in Tropfen behindert, was zu einem breiten Kornspektrum führt.

Dagegen können Sole/Suspensionen von zu niedriger Viskosität nicht zu mehrere Millimeter großen Aluminiumoxidkügelchen verarbeitet werden, weil dabei linsen- oder nierenförmige Gebilde entstehen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das Aluminiumoxidsol beziehungsweise die Aluminiumoxidsuspension während der Tropfenerzeugung eine Viskosität im Bereich von 10 bis 500 mPa s, vorzugsweise 50 bis 200 mPa s bei Raumtemperatur aufweisen. Die Einstellung des erforderlichen Viskositätsbereiches erfolgt z. B. über den Aluminiumoxidegehalt, die Säurekonzentration, die Temperatur oder die Alterungsbedingungen.

Ein Massenprodukt wie Aluminiumoxidkügelchen kann nur bei großem Durchsatz wirtschaftlich hergestellt werden. Deshalb wird das an sich aus der DE-C 24 59 445 bekannte Verfahren der Vibrationsvertropfung angewendet. Zur weiteren Steigerung des Durchsatzes wurde anstelle der bekannten Einstoffdüse eine vibrierende Düsenplatte mit mehreren gleichen Düsen benutzt. Diese Düsenplatte ist wie die bekannte Einstoffdüse mit dem Vorratsgefäß für das Sol/die Suspension über einen Schlauch oder eine Rohrleitung und einen Strömungsmesser verbunden. Bei Einstellung derselben Strömungsbedingungen an jeder Düse dieser Düsenplatte, welche zuvor für die einzelne Einstoffdüse ermittelt worden war, ergab sich nun überraschend an jeder Düse derselbe gleichmäßige Zerfall der Flüssigkeitsstrahlen in uniforme Tropfen, Voraussetzung war jedoch, daß die Viskosität des Sols/der Suspension im angegebenen Bereich lag.

Eine weitere Bedingung mußt sein, nämlich, daß der Strömungswiderstand einer jeden Düse der Düsenplatte gleich groß ist. Dies bedeutet gleiche Düsenform, gleiche Bohrlänge und gleicher Düsendurchmesser.

Es wurde gefunden, daß bei präziser Fertigung Düsenplatten mit 10 und mehr Düsen eingesetzt werden können, sofern die mechanische Ankopplung des elektromagnetischen Schwingsystems auf die größere Masse abgestimmt ist. Bei niedrigviskosen Flüssigkeiten konnte sogar eine 101-fache-Düsenplatte mit Erfolg eingesetzt werden. Die Schwingungsfrequenz der Düsenplatte kann 50 bis 1500 Hz, vorzugsweise 380 bis 1200 Hz, insbesondere 500 Hz betragen.

Durch Verwendung von Düsenplatten bietet das Verfahren die Möglichkeit, Aluminiumoxidkugeln bei hohen Durchsätzen ohne Einbußen bei der Reproduzierbarkeit von Korngröße und Kugelform herzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß im Gegensatz zum Stand der Technik auf den Einsatz von organischen Flüssigkeiten als formgebende Mittel oder als Koagulationsmedien gänzlich verzichtet werden kann. Dadurch wird die Belastung von Abluft und Abwasser mit organischen Substanzen sowie die kostspielige Aufarbeitung vermieden.

Das Auffangen von Sol- bzw. Suspensionströpfchen aus Aluminiumoxidhydrat in wässriger Ammoniaklösung, die eine Konzentration von 5 bis 10 Gew.-% aufweisen kann, führt bei größerer Fallstrecke, wie sie bei Anwendung der Vibrationsvertropfung vorkommt, nicht zu kugelförmigen Gelteilchen, sondern zu Flocken etc.

Gemäß der Erfindung können diese Tropfen aber dennoch in Gelkugelchen umgewandelt werden, wenn sie vor dem Eintauchen in die wässrige Lösung mit Ammoniakgas vorverfestigt werden.

Die dabei auftretende elektrische Umladung des Sols an der Tropfenoberfläche reicht aus, um die Kugelform so zu stabilisieren, daß die Teilchen im Fällbad als Gelkugelchen gesammelt werden können. Voraussetzung dafür ist, daß die Tropfen nicht zu groß sind, da sie sonst aufplatzen.

Die Verwendung von Düsenplatten mit 10 und mehr Düsen erschwert den Kontakt der fallenden Tropfen mit Ammoniakgas, insbesondere deshalb, weil von oben viel Luft mit in das Ammoniakgas eingetragen wird, so daß die Tropfen teilweise gar nicht fest werden können. Erfindungsgemäß werden die Tropfen einer jeden Düse der Düsenplatte nach einem bestimmten Fallweg gezielt seitlich mit Ammoniakgas angeblasen. Dadurch wird eine präzise, gleichbleibende und punktförmige Verfestigung der Tropfen erreicht, und es wird verhindert, daß im Bereich der noch flüssigen Tropfen unkontrollierte Turbulenzen auftreten, die zu einem breiten Kornspektrum aufgrund von Tropfenvereinigung führen.

Durch das seitliche Anblasen der Sol-/Suspensionströpfchen mit Ammoniakgas wird somit eine schnelle Vorverfestigung erzielt, wodurch die Fallstrecken in der Gasphase verringert werden können. Überraschenderweise ist hierdurch auch die Herstellung von Kugelchen mit Durchmessern von mehr als einem Millimeter Endgröße möglich.

Eine weitere Verbesserung der Kugelform der Gelteilchen kann durch Erzeugung einer wenige Zentimeter hohen Schaumschicht auf der Ammoniaklösung durch Zusatz eines

Tensids und leichtes Einblasen von Luft oder ammoniakhaltiger Luft erreicht werden. Bei Verwendung einer Glasfritte zur Erzeugung sehr feiner Gasblasen kann eine sich dauernd erneuernde Schaumschicht von 10 bis 20 mm Höhe, die überraschenderweise zu einer weiteren Formverbesserung der Gekugeln insbesondere aus großen Soltropfen führte, aufgebaut werden. Damit konnten kugelförmige Gelteilchen von 3,5 mm Durchmesser und mehr erzeugt werden. Diese erfindungsgemäße Erzeugung einer Schaumschicht durch Zusatz eines Tensids zur Ammoniaklösung und Einblasen von Luft unter Verwendung einer feinporen Fritte ermöglicht die Erweiterung des Korngrößenbereichs der herstellbaren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kügelchen bis auf 5 mm Durchmesser. Als besonders wirksam hat sich das Tensid Dodecylsulfat in Form seines Natriumsalzes gezeigt, das z. B. zu 0,2 Vol. % in Ammoniak gelöst wird.

Die erzeugten Gelkügelchen können z. B. in Ammoniaklösung gealtert werden. Anschließend werden die Teilchen ausgetragen und gegebenenfalls z. B. mit Wasser oder verdünnter Ammoniaklösung gewaschen.

Die Trocknung der Partikel erfolgt bei Temperaturen zwischen 20 °C und 300 °C in Zeiten von ca. 5 bis 24 h gegebenenfalls in mehreren Stufen und bei vorgegebenen Wasserdampfdrücken. Dabei tritt in der Regel eine Schrumpfung ein, bei der die Kugeln bis zu 70 % ihres Volumens verlieren können.

Die anschließende Aktivierung wird durch eine Temperung bei 500 °C bis 800 °C durchgeführt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Aluminiumoxidkugeln mit Durchmessern von 50 µm bis 5 mm herstellen. Durch eine mögliche Vorherberechnung der

Kugelgröße lassen sich langwierige Optimierungsversuche umgehen und bei der Herstellung wird nur ein sehr geringer Anteil an Über- und Unterkorn erzeugt.

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Aluminiumoxidteilchen ist ihre sehr gute Kugelform. Diese wirkt sich vorteilhaft auf das Fließverhalten und ebenfalls auf die Packungseigenschaften aus. Die optimale Sphärität der Kugeln, gekennzeichnet durch das Fehlen von Deformationen, Aus- und Einbuchtungen sowie von Anwachsungen, gewährleistet eine verbesserte Bruchfestigkeit und ein günstigeres Abriebverhalten, z. B. beim Einsatz in einem Bewegtbett.

#### Beispiel 1

5,0 kg Aluminiumoxidhydrosol werden hergestellt, indem 1250 g Aluminiumoxidhydrat (Pseudoböhmit, 75 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , spezifische Oberfläche nach BET 258  $\text{m}^2/\text{g}$ ) bei Raumtemperatur unter intensivem Rühren in eine Lösung aus 69,0 g Salpetersäure (65 %) und 3681 g Wasser eingebracht und anschließend noch ca. 15 Minuten weitergerührt werden.

Das Sol, daß eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration von 221 g/l, eine Dichte von 1,18 kg/l und Viskosität von 90 mPa s bei Raumtemperatur aufweist, wird danach in ein geschlossenes Vorratsgefäß überführt, wo es durch schwaches Rühren in Bewegung gehalten wird. Mit Hilfe von Druckluft von 0,3 bar wird das Sol aus dem Vorratsgefäß durch einen Schlauch und einen Strömungsmesser zu einer vibrierenden Düsenplatte mit 10 ringförmig angeordneten Düsen vom Durchmesser 350  $\mu\text{m}$  gefördert, aus denen dünne Solstrahlen mit konstanter Geschwindigkeit ausfließen und infolge der angelegten periodischen Schwingung uniforme Tropfen bilden. Die Form der 10 Düsen war gleich und

entspricht den bekannten Einstoffdüsen. Die Abweichung im Durchmesser ist bei allen 10 Düsen kleiner als  $\pm 10 \mu\text{m}$ .

Nach einer Fallstrecke von 5 cm Länge in Luft werden die Tropfen in einem Fällgefäß mit Ammoniakgas seitlich angeblasen und dann in Ammoniaklösung aufgefangen. Dabei wandelten sich die flüssigen Tropfen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gelkugelchen um.

Das Anblasen der Tropfen erfolgt an jeder Düse separat aus je einem engen Röhrchen vom Durchmesser 10 mm im Abstand von etwa 1 cm.

Die Fallstrecke in Ammoniakgas ist 5 cm lang. Der Durchfluß des Sols beträgt 140 ml/min und die periodische Schwingung 1200 Hz. Dabei werden an jeder Düse 1200 Tröpfchen pro Sekunde vom Durchmesser 0,7 mm erzeugt. Das entspricht einem Durchsatz von 1,8 kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /h.

Die Gelkugelchen werden ca. 1 h in wässriger Ammoniak-Lösung (10%ig) gealtert und anschließend 2 h bei 150 °C getrocknet. Zur Aktivierung werden die getrockneten Teilchen 4 Stunden lang bei 650 °C getempert.

Zum Vergleich wird anstelle der 10-fach-Düsenplatte eine gewöhnliche Einstoffdüse von gleicher Form und gleichem Durchmesser wie die Düsen der Düsenplatte verwendet. Unter sonst gleichen Prozeßparametern werden bei einem Zehntel des Durchflusses, nämlich bei 14 ml/min ebenso große Tropfen bzw. Gelkugelchen erzeugt wie bei Verwendung der 10-Düsenplatte hergestellt wurden.

Nach der Weiterverarbeitung durch Trocknen und Aktivieren sind die Enddurchmesser

der Aluminiumoxidkugeln von derselben Größe, wie die der Kugeln, die mittels der 10 Düsenplatten hergestellt worden sind.

Die physikalischen Eigenschaften der fertigen Aluminiumoxidkugeln sind, wie auch für die nachfolgenden Beispiele, in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 2

Das Aluminiumoxidhydrosol wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt und in das Vorratsgefäß gefüllt. Bei einem Druck von 0,34 bar wird das Sol wie in Beispiel 1 mit Hilfe einer vibrierenden Düsenplatte mit 10 Düsen vom Durchmesser 760 µm in Tropfen umgewandelt.

Die angelegte Schwingungsfrequenz beträgt 500 Hz und der Durchfluß wird auf 450 ml/min eingestellt, dabei bilden sich an jeder Düse pro Minute 30 000 Tropfen vom Durchmesser 1,4 mm. Der Durchsatz beträgt somit 6,0 kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h. Nach Umwandlung der Tropfen in Gelkugelchen mit Hilfe von Ammoniak erfolgt die Weiterverarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 3

Das Aluminiumoxidhydrosol wird, wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt und in das Vorratsgefäß gefüllt. Unter Verwendung einer 10-fach-Düsenplatte mit Düsen vom Durchmesser 1,72 mm wird das Hydrosol bei 50 Hz Frequenz und einem Durchfluß von 460 ml/min wie in Beispiel 1 in Tropfen umgewandelt und durch Reaktion mit Ammoniak zu Gelkugeln verarbeitet. Der Durchsatz liegt somit bei 6,1 kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h. Zwecks

Verbesserung der Kugelform der Gelteilchen, die unmittelbar nach dem Erhärten einen Durchmesser von 3,0 mm haben, wird die Oberflächenspannung der wässrigen Ammoniaklösung durch Zugabe des Tensids Natriumdodecylsulfat in 0,2%iger Konzentration herabgesetzt. Durch leichten Einblasen von Luft durch eine Glasfritte in die entspannte Ammoniaklösung wird eine Schaumschicht von etwa 10 mm Höhe erzeugt, die sich ständig erneuert und formverbessernd auf die durch Reaktion mit NH<sub>3</sub>-Gas vorgehärteten Tropfen wirkt.

Die Gelkugelchen werden in der Ammoniaklösung gesammelt und dann wie in Beispiel 1 beschrieben weiterverarbeitet.

#### Beispiel 4

Ein Aluminiumoxidhydrosol, hergestellt wie in Beispiel 1, wird in Tropfen umgewandelt und nach Reaktion mit Ammoniak zu Gelkugeln verarbeitet. Die Düsen der 10-fach-Düsenplatte haben einen Durchmesser von 2,40 mm. Bei einer Frequenz von 50 Hz wird ein Durchfluß von 860 ml/min eingestellt, was einem Durchsatz von 11,4 kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/h entspricht. Die Ammoniaklösung wird mit 0,2 Vol. % Natriumdodecylsulfat entspannt. Durch leichten Einblasen von Luft durch eine Glasfritte wird eine Schaumschicht von 10 bis 20 mm Höhe erzeugt. Dadurch wird auch bei diesen großen Gelteilchen von 3,8 mm Durchmesser eine gute Kugelform erzielt. Nach dem Sammeln in der Ammoniaklösung werden die Gelkugelchen wie in Beispiel 1 weiterverarbeitet.

Tabelle 1:

Physikalische Eigenschaften der Aluminiumoxidkugeln

| Beispiel                                             |                                        | 1     | 2     | 3     | 4     |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Spezifische Oberfläche                               | (m <sup>2</sup> /g)                    | 197   | 198   | 195   | 201   |
| Gesamtporenvolumen                                   | (ml/g)                                 | 0,46  | 0,47  | 0,45  | 0,47  |
| Bruchfestigkeit                                      | (N)                                    | n.b.  | 33    | 125   | 142   |
| Schüttdichte                                         | (g/l)                                  | 764   | 748   | 752   | 743   |
| mittlerer Durchmesser                                | (µm)                                   | 394   | 772   | 1685  | 2077  |
| Standardabweichung                                   | (µm)                                   | 11    | 14    | 40    | 22    |
|                                                      | (%)                                    | 2,8   | 1,8   | 2,4   | 1,1   |
| <b>Kugelform</b>                                     |                                        |       |       |       |       |
| Mittelwert von d <sub>max</sub> /d <sub>min</sub>    |                                        | 1,015 | 1,012 | 1,039 | 1,039 |
| Kugeln mit d <sub>max</sub> /d <sub>min</sub> < 1,09 | (%)                                    | 99    | 99    | 99    | 99    |
| Durchsatz                                            | (kg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /h) | 1,8   | 6,0   | 6,1   | 11,4  |

01.06.91 Seite 1

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln

Zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln wird ein saures Aluminiumoxidsol oder eine saure Aluminiumoxidsuspension durch eine in Vibration versetzte Düsenplatte in Tröpfchen umgewandelt und nach Ausbildung einer Kugelform durch seitliches Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt und dann in Ammoniaklösung koaguliert.